

PUB-NO: JP411040526A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 11040526 A

TITLE: WIRING FORMATION METHOD AND MANUFACTURE OF SEMICONDUCTOR DEVICE

PUBN-DATE: February 12, 1999

## INVENTOR-INFORMATION:

## NAME

KONDO, SEIICHI

HONMA, YOSHIO

SAKUMA, NORIYUKI

TAKEDA, KENICHI

HINODE, KENJI

## COUNTRY

INT-CL (IPC): H01 L 21/304

## ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To perform chemical mechanical polishing at a high polishing speed, by forming a conductive film on a base body comprising a rough surface, removing the conductive film on the protruding part of the base body by chemical mechanical polishing, and making the conductive film contact a liquid containing an anti-corrosion material, for suppressing corrosion of a material forming wiring.

SOLUTION: A silicon nitride film and a silicon oxide film are formed in order on a silicon substrate, and a wiring groove pattern is formed in a lithography process and a dry-etching process. Over it, a titanium nitride is film-formed as an adhesive layer, and a copper thin film is continuously film-formed in vacuum by a sputtering method. Then, an abrasive liquid is dropped from a first supply opening 15 onto an abrasive cloth, for chemical mechanical polishing. When the polishing ends, the first supply opening 15 is closed to stop supplying of the abrasive liquid, then an anti-corrosion liquid (water solution of anti-corrosion material or such non-aqueous liquid as alcohol) is supplied from a second supply opening 16 without delay while rotation of a level block 11 and a carrier 12 is kept, after that, flushing with pure water is performed.

DERWENT-ACC-NO: 1999-196427

DERWENT-WEEK: 199917

COPYRIGHT 2002 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Wiring formation method for LSI circuit - includes removing of polishing liquid remaining on wafer by anti-corrosion property aqueous solution supplied through supply port

PRIORITY-DATA: 1997JP-0196198 (July 22, 1997)

## PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
JP 11040526 A	February 12, 1999		006	H01L021/304

INT-CL (IPC): H01 L 21/304

ABSTRACTED-PUB-NO: JP11040526A

## BASIC-ABSTRACT:

NOVELTY - An aqueous solution having anti-corrosion property is supplied through a supply port (16) through an abrasive cloth to remove polishing liquid surviving on a wafer (14). DETAILED DESCRIPTION - A conductor film containing an alloy of copper, tungsten, aluminium or titanium is formed on a rough surfaced base. The conductor film formed on the wafer is removed by mechanical-chemical polishing process, by delivering polishing liquid through a supply port (15).

USE - For LSI circuits.

ADVANTAGE - Suppresses corrosion of wiring material by anti-corrosion property aqueous solution. Obtains higher polishing velocity by addition of anti-corrosion property aqueous solution.

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-40526

(43) 公開日 平成11年(1999)2月12日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>  
H 01 L 21/304

識別記号  
3 4 1

F I  
H 01 L 21/304  
3 4 1 M

審査請求 未請求 請求項の数9 O L (全6頁)

(21) 出願番号 特願平9-196198

(22) 出願日 平成9年(1997)7月22日

(71) 出願人 000005108  
株式会社日立製作所  
東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地

(72) 発明者 近藤 賢一  
東京都国分寺市東恋ヶ窪一丁目280番地  
株式会社日立製作所中央研究所内

(72) 発明者 本間 喜夫  
東京都国分寺市東恋ヶ窪一丁目280番地  
株式会社日立製作所中央研究所内

(72) 発明者 佐久間 敏之  
東京都国分寺市東恋ヶ窪一丁目280番地  
株式会社日立製作所中央研究所内

(74) 代理人 弁理士 高橋 明夫 (外1名)  
最終頁に続く

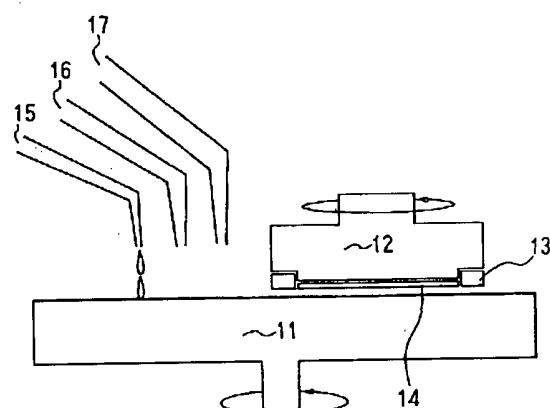
(54) 【発明の名称】 配線形成方法及び半導体装置の製造方法

(57) 【要約】

【課題】配線を形成する材料の腐食を抑制し、かつ、高い研磨速度で化学機械研磨を行う配線形成方法を提供すること。

【解決手段】表面に凹凸を有するウエハ14上に、銅等の導体膜を形成し、この凸部上の導体膜を化学機械研磨法で除去して凹部に導体膜を残すときに、第1の供給口15から研磨液を適下して研磨し、研磨終了段階に防食性物質を含む水溶液又はアルコール類等の非水性液体を第2の供給口16から適下して研磨液を置換するようにした配線形成方法。

図1



11…定盤 15…第1の供給口  
12…キャリア 16…第2の供給口  
13…リテーナリング 17…第3の供給口  
14…ウエハ

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】表面に凹凸を有する基体上に、銅、タンガスチン、アルミニウム、チタン又はこれらを含む合金からなる導体膜を形成し、上記基体の凸部上の上記導体膜を化学機械研磨法を用いて除去して上記導体膜を所望の形状とし、防食性物質を含む水溶液又は非水性液体を上記所望の形状の導体膜に接触させることを特徴とする配線形成方法。

【請求項2】上記防食性物質を含む水溶液又は非水性液体の上記導体膜への接触は、上記基体が研磨布に接触して化学機械研磨されている状態で開始されることを特徴とする請求項1記載の配線形成方法。

【請求項3】上記防食性物質を含む水溶液又は非水性液体の上記導体膜への接触は、上記化学機械研磨が終了した後に、上記基体を上記防食性物質を含む水溶液又は非水性液体中に浸すことにより行われることを特徴とする請求項1記載の配線形成方法。

【請求項4】上記防食性物質は、ベンゾトリアゾール及びその誘導体からなる群から選ばれた少なくとも1種の物質であることを特徴とする請求項1から3のいずれか一に記載の配線形成方法。

【請求項5】上記防食性物質の濃度は、0.001～1重量%の範囲であることを特徴とする請求項1から4のいずれか一に記載の配線形成方法。

【請求項6】上記非水性液体は、アルコール類であることを特徴とする請求項1から3のいずれか一に記載の配線形成方法。

【請求項7】上記アルコール類は、イソプロピルアルコールであることを特徴とする請求項6記載の配線形成方法。

【請求項8】上記非水性液体は、防食性物質を含むことを特徴とする請求項6又は7記載の配線形成方法。

【請求項9】半導体基板上に、複数の半導体素子を形成し、該半導体素子上に絶縁膜を形成し、該絶縁膜上に凹凸を有する第2の絶縁膜を形成し、該凹凸を有する第2の絶縁膜を上記基体として、請求項1から8のいずれか一に記載の配線形成方法を行うことを特徴とする半導体装置の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、半導体装置等の製造の際の微細加工に適した化学機械研磨法を用いた配線形成方法及びその方法を用いた半導体装置の製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年、半導体集積回路（以下、LSIと記す）の高集積化、高性能化に伴って新たな微細加工技術が開発されている。化学機械研磨法（ケミカルメカニカルポリッシング、以下、CMPと略す）もその一つであり、LSI製造工程、特に多層配線形成工程における

層間絶縁膜の平坦化、金属プラグ形成、埋め込み配線形成において利用される技術である。この方法は、例えば、U. S. P. 4944836において報告されているように、特定の研磨液に対して異なる研磨速度を持つ2つの部材を有する基板を研磨布に接触させ、さらに基板を研磨液と研磨剤粒子を含むスラリーに接触させ化学的、機械的に研磨するものである。

【0003】一方、LSIの高速性能化を達成するためには、配線材料を従来のアルミニウムから低抵抗の銅合金を利用しようとすることが試みられている。しかし、銅合金はアルミニウム配線の形成で頻繁に用いられるドライエッチング法による微細加工が困難であるため、絶縁膜の溝加工後に銅合金薄膜を形成し、溝内に埋め込まれた部分以外を上記のCMPにより除去する埋め込み配線形成法が主に採用されている。なお、この技術に関連するものとして、例えば、特開平2-278822号公報等が挙げられる。

【0004】しかし、銅等のメタルのCMPは、主に腐食性の研磨液を用いるために、CMP処理を施したウエハ上に研磨液や研磨砥粒が残存すると研磨面の銅が腐食したり、凹み（ディシングとも呼ばれる）が発生する。これを防止するために、研磨液中に銅の防食剤であるBTA（ベンゾトリアゾール）を添加する方法が特開平8-64594号公報に公開されている。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】上記特開平8-64594号公報に記載の従来技術は、銅の腐食を抑制することができるが、防食剤による強固な保護膜が銅表面に形成されるために、研磨速度がBTAの添加に依存して大きく低下するという問題があった。

【0006】本発明の第1の目的は、配線を形成する材料の腐食を抑制し、かつ、高い研磨速度でCMPを行う配線形成方法を提供することにある。本発明の第2の目的は、そのような配線形成方法を用いた半導体装置の製造方法を提供することにある。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】上記第1の目的を達成するために、本発明の配線形成方法は、表面に凹凸を有する基体上に、銅、銅合金等からなる導体膜を形成し、基体の凸部上の導体膜をCMPを用いて除去して導体膜を所望の形状とし、防食性物質を含む水溶液又は非水性液体を導体膜に接触させるようにしたものである。

【0008】防食性物質を含む水溶液又は非水性液体の導体膜への接触は、CMP装置が稼働して基体が回転している研磨布に接触している状態で開始してもよく、或は基体をCMP装置から取り外した後の洗浄前の段階で、防食性物質を含む水溶液又は非水性液体中に浸してもよい。後者の場合は超音波振動又はメガソニック振動を伴う方が望ましい。CMP終了時又はその後の洗浄時に研磨液が水で希釈されると研磨液の腐食性が非常に強

くなるが、防食液と置換することによってこれを防ぐことができる。

【0009】非水性液体としてはメタノール、エタノール、イソプロピルアルコール（IPA）等のアルコール類が好ましく、また、非水性液体に防食性物質を含んでいてもよい。

【0010】本発明は、腐食性の高い銅、銅合金に特に有効であるが、その他導体膜の材質として、タングステン、アルミニウム、チタン、タングステン合金、アルミニウム合金又はチタン合金等が用いられる。

【0011】防食性物質は、BT Aが代表的であるが、TT A（トリルトリアゾール）、BT A-COOH（BT Aカルボン酸）等のBT Aの誘導体、シスチン、ハロ酢酸、グルコース、ドデシルメルカプタン等でも同様の効果があり、特に銅、銅合金に対して有効である。

【0012】また、タングステン、タングステン合金に対しては、N-ベンゾイル-N-フェニルヒドロキシルアミンやその誘導体が有効である。これらについては、前述の従来技術を記載した公報に説明されている。

【0013】防食性物質の濃度は、0.001～1重量%の範囲であることが好ましい。これは非水性液体に防食性物質を含むときも同様である。0.001重量%未満では防食効果が顕著ではない。

【0014】また、上記第2の目的を達成するために、本発明の半導体装置の製造方法は、複数の半導体素子が形成された半導体基板上に絶縁膜を形成し、さらにその上に凹凸を有する第2の絶縁膜を形成し、この凹凸を有する第2の絶縁膜を上記の基体として、上記の配線形成方法を行うようにしたものである。この方法は、半導体装置の埋め込み配線や層間絶縁膜のホール中の金属プラグの形成等に用いることができる。

#### 【0015】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態を図面を参照して説明する。

#### 実施例1～3

本実施例では銅のCMPの方法について説明する。図1は本実施例において使用するCMP装置を示す概略図である。研磨布が貼り付けられた定盤11の上をウエハ14を支持したキャリア12が回転してCMPを行う構造になっている。CMP中にウエハ14がはずれないようリテーナリング13が設けられている。CMP中における研磨荷重は150g/cm<sup>2</sup>、定盤とキャリアの回転数はともに30rpmである。

【0016】研磨液と研磨砥粒のスラリー（以下、単に研磨液という）が定盤上に設けられた第1の供給口15から研磨布上に約30cc/minの速度で滴下されてCMPを行う。CMPが終了した段階で第1の供給口1

5を閉じて研磨液の供給を停止し、定盤11とキャリア12の回転を持続したまま、すぐに第2の供給口16から防食液（防食性物質の水溶液又はアルコール類等の非水性液体）を約500cc/minの速度で供給する（第1フラッシングと称する）。第1フラッシングを15～30秒間行って研磨液を防食液で置換した後、第2の供給口16を閉じて第3の供給口17から純水を約3000cc/minの速度で供給（第2フラッシングと称する）を15～30秒間行う。その後ウエハを乾燥しないように純水中に保管した状態で洗浄工程に移る。

【0017】効率的にCMP工程を進め、研磨液の無駄をなくし、工程時間を短くする等のために、CMPを行う定盤とフラッシングを行う定盤は別であってもよい。その場合はそれら2つの定盤間をキャリアが数秒で移動できることが望ましい。また、CMP工程後にウエハを防食液を入れた洗浄槽に浸して研磨液を除去しても同様の腐食抑制効果がある。

【0018】埋め込み配線を形成する試料の研磨前の断面構造の例を図2(a)に示す。シリコン基板24上にシリコン塗化膜23aを厚さ500nm、シリコン酸化膜23bを厚さ500nm成膜し、リソグラフィ工程及びドライエッチ工程によって深さ500nmの配線溝パターンを形成した。その上に接着層として厚さ50nmの塗化チタン層22を成膜した後に、厚さ800nmの銅の薄膜21をスパッタリング法により真空中で連続して成膜した。さらに段差被覆性をよくするためにスパッタ装置内で450度で30分の熱処理を行った。CMPを行った後、試料は図2(b)に示すような断面構造に加工される。本実施例においては、埋め込み配線の形成方法について説明したが、それ以外の用途の銅合金の研磨方法に関しても同じ原理で行う。

【0019】上記の試料の加工の際、図1に示した第1の供給口15から供給される研磨液と第2の供給口16から供給される防食液の種類を変えた場合について、図2(b)に示した銅の薄膜21の研磨面の腐食状態を比較して表1に示した。研磨液はアルミナ系研磨液（ロデールニッタ社製QCTT1010）に濃度9%の過酸化水素(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)を混合したもの（市販の30%過酸化水素水を30%混合したもの）を用いた。防食液は、イソプロピルアルコール、BT A水を用いた。また、比較例として防食液の代わりに第1のフラッシングの液に純水を用いた場合を表1に示した。さらに従来例として、研磨液自体にBT Aを添加した液を用いてCMPを行い、純水で第1のフラッシングをした例を加えた。

#### 【0020】

#### 【表1】

表1

	比較例	実施例1	実施例2	実施例3	従来例
CMP研磨液		Q C T T 1010 H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> : 9 %		Q C T T 1010 H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> : 9 % BTA : 0.01 %	
研磨速度		約 200 nm/min		約 90 nm/min	
第1フラッシングの液	水	I PA	BTA水 0.01%	BTA水 0.1%	水
腐食状態	腐食	腐食なし	わずかに 腐食	腐食なし	腐食なし

【0021】比較例のように、BTA無添加の研磨液でCMPを行った後、純水で第1のフラッシングを行うと腐食が発生した。これに対してI PA(実施例1)や高濃度(0.1%)のBTA水(実施例3)を第1のフラッシングの液として用いると腐食は起らなかった。また、低濃度(0.01%)のBTA水(実施例2)を第1のフラッシングの液として用いたときは、わずかに腐食が生じた。一方、従来例のように研磨液にBTAを添加したものを用いると、第1のフラッシングの液に純水を用いても腐食は起らなかつたが、研磨速度はかなり低下した。

【0022】この原理を図3を用いて説明する。図3は、銅を研磨液に浸したときの腐食速度の研磨液濃度依存性である。研磨液の濃度は純水による希釈で調整した。その結果、研磨液濃度30%未満では、非常に速い速度で腐食が進行し、例えば、研磨液濃度20%では腐食速度が50 nm/min程度にもなることが分かる。従って、研磨後に純水を用いて洗浄しようとすると研磨液が純水によって希釈されるために、強い腐食作用が現れて銅表面が腐食される。これに対して、防食剤を加えた純水やI PAのような液体で一度研磨液をフラッシングした後に純水で洗浄すれば、希釈研磨液による腐食を抑制することができる。

【0023】実施例2のI PAのようなアルコールでフラッシングを行う場合、研磨液中の酸化剤と水の組成が変化せずにアルコールと置換されるので、腐食性が増加しない状態のまま研磨液を除去できる。アルコールにBTAを加えると、研磨面にBTA被膜が形成されるので防食性がさらに向上した。

【0024】一方、表1の従来例のように、研磨液にBTAを添加した場合は研磨速度が低下する。図4に研磨速度と腐食速度のBTA添加濃度依存性を示した。BTAのわずか0.01%の添加で腐食速度が10 nm/minから1 nm/minまで抑制できるが、研磨速度が半分まで低下している。0.1%の添加では腐食速度がほとんど0 nm/minであるが、研磨速度も約10分の1に低下する。すなわち防食性を高めるためにBTAを多量に研磨液に添加することはできない。これに対して実施例3のように、第1のフラッシング液に0.1%のBTAを添加すれば、研磨速度を低下させることな

く、従来例と同等か又はそれ以上に防食性を高めることができる。

【0025】なお、銅の代わりに銅合金を用いても上記と同様な効果が得られた。また、BTAの代わりにTTAやBTA-COOH等のBTA誘導体を用いても略同様の結果が得られた。

【0026】このようにフラッシング液に防食液又はアルコール等の非水系の液体を用いて研磨液と置換することにより、高い研磨速度が得られ、かつ、防食性を高めることができる。

#### 【0027】実施例4

上記実施例に用いた銅の薄膜に代えて、タンクステン、アルミニウム、チタン又はこれらの合金を用いて、上記と同様な検討を行った。金属の種類により研磨速度や腐食速度は異なるが、いずれも高い研磨速度が得られ、かつ、防食性を高めることができる。

#### 【0028】実施例5

半導体基板上に、通常の方法により複数のMOSトランジスタ等の半導体素子を形成し、これらの半導体素子上に層間絶縁膜を形成した。この層間絶縁膜の所望の位置、例えば、ソース及びドレインの各電極上にホールを形成し、タンクステンの化学気相成長法によりホールにタンクステンプラグを埋込み、表面を研磨して平坦化した。

【0029】この上に実施例1と同様にして、CMPを行ったところ、高い研磨速度で、防食性の高い銅の配線が形成された。銅の他に銅合金やタンクステン、アルミニウム、チタン又はこれらの合金を用いても同様に高い研磨速度で、防食性の高い配線が形成された。

#### 【0030】

【発明の効果】防食性物質を含む水溶液又はアルコール類のような非水性液体を用いて研磨液を除去する方法は、優れた腐食抑制効果があり、かつ、研磨液に防食剤を添加する方法よりも高い研磨速度が得られる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明を実施するための化学機械研磨装置の模式図。

【図2】CMP前の試料の断面図とCMP後の試料の断面図。

【図3】腐食速度の研磨液濃度依存性を示す図。

【図4】研磨速度及び腐食速度のBTA濃度依存性を示す図。

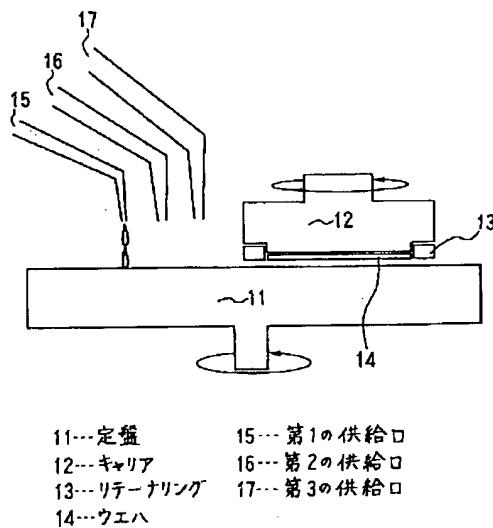
【符号の説明】

- 11…定盤
- 12…キャリア
- 13…リテーナリング
- 14…ウエハ
- 15…第1の供給口
- 16…第2の供給口
- 17…第3の供給口

- 16…第2の供給口
- 17…第3の供給口
- 21…銅の薄膜
- 22…塗化チタン層
- 23a…シリコン塗化膜
- 23b…シリコン酸化膜
- 24…シリコン基板

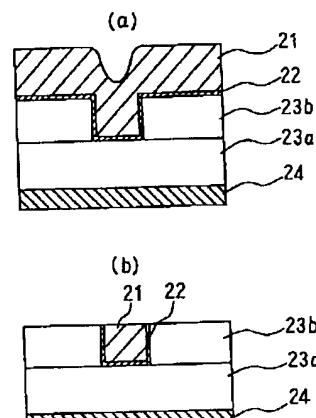
【図1】

図1



【図2】

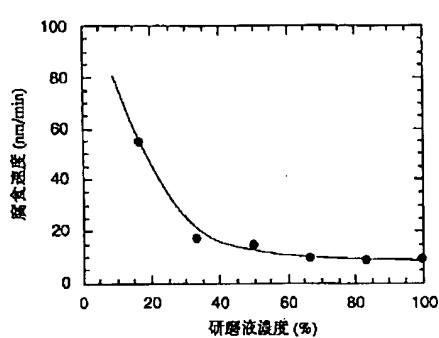
図2



- 21…銅の薄膜
- 22…塗化チタン層
- 23a…シリコン塗化膜
- 23b…シリコン酸化膜
- 24…シリコン基板

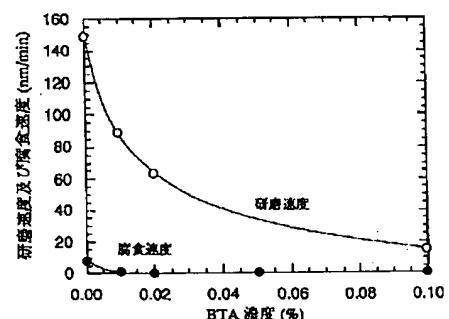
【図3】

図3



【図4】

図4



フロントページの続き

(72)発明者 武田 健一  
東京都国分寺市東恋ヶ窪一丁目280番地  
株式会社日立製作所中央研究所内

(72)発明者 日野出 憲治  
東京都国分寺市東恋ヶ窪一丁目280番地  
株式会社日立製作所中央研究所内